

Einfluss von Radiumstrahlen auf gewöhnliches Knallgas mit positivem Resultat publicirt worden. Sie haben jedoch das Radiumbromid (4 mg, rein) direct mit der Gasmischung in Berührung gebracht, welche durch Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Es fand eine ziemlich energische Wirkung statt. Pro Secunde wurde eine Volumabnahme von 36×10^{-7} ccm beobachtet.

Die Differenz zwischen den Beobachtungen dieser Untersuchungen und den unsrigen wird erklärt durch die Thatsache, dass die α -Strahlen, welche das grösste ionisirende Vermögen der vom Radium ausgesandten Strahlen besitzen, ein sehr geringes Durchdringungsvermögen haben. Sie werden z. B. von 0.1 mm Aluminium oder Mika oder von einem Blatt Schreibpapier völlig absorbiert¹⁾.

Nach den Beobachtungen von Runge und Bodländer²⁾, sowie von Ramsay und Soddy³⁾ wird Wasser von darin gelösten Radiumsalzen zersetzt.

Es scheint uns deshalb wichtig, das Gleichgewicht, das sich beim Knallgas einstellen wird, näher zu studiren.

Auch beabsichtigen wir, die Wirkung der Radiumstrahlen auf trocknes Chlorknallgas, sowie auf andere Gasmischungen zu untersuchen.

Helder, im Mai 1906.

328. A. Hantzsch: Ueber Hrn. Euler's Arbeit

»Zur Kenntniss der Pseudosäuren«.

(Eingegangen am 26. Mai 1906.)

Die unter diesem Titel im vorletzten Heft dieser »Berichte«⁴⁾ erschienene Abhandlung Euler's richtet sich sowohl gegen gewisse experimentelle Grundlagen meiner Theorie der Pseudosäuren, als auch gegen verschiedene Punkte dieser Theorie selbst; diese Arbeit würde, wenn die darin enthaltenen Einwände und Behauptungen berechtigt wären, den Werth meiner Versuche und vor allem die Berechtigung meiner Anschauungen über intermolekulare Umlagerungen auf ein äusserst bescheidenes Maass zurückführen. Wegen der auch von Hrn. Euler hervorgehobenen »allgemeinen Bedeutung, welche die Kenntniss der

¹⁾ Siehe z. B. Rutherford, Radio-Activity, Second Edition 1903, p. 111—113.

²⁾ Giesel, diese Berichte 35, 3605 [1902].

³⁾ Proc. Roy. Soc. 72, 204 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 39, 1607—1615 [1906].

Umlagerungen für die theoretische Chemie besitzt«, bin ich leider genöthigt, auf die von Hrn. Euler eröffnete Discussion in allen Punkten einzugehen; es wird sich hieraus ergeben, dass diese Einwände in allen wesentlichen Punkten theils auf Unkenntniss und Missverständniss meiner von Hrn. Euler kritisirten Arbeiten, theils aber auch auf unrichtig angestellte Versuche Euler's und direct unrichtige Behauptungen zurückzuführen sind.

Schon die einleitenden Sätze geben von der Geschichte der Pseudosäuren und speciell der Nitroparaffine eine unrichtige Darstellung; Hr. Euler beginnt damit, dass »nach Michael und Nef jetzt wohl allgemein angenommen wird, dass bei der Salzbildung der Nitroparaffine eine Umlagerung eintritt«, und beschränkt meinen Antheil an der Entwicklung dieses Gebietes darauf, dass ich die Bezeichnung Pseudosäure eingeführt und nach dem Vorgange von Holleman die Langsamkeit der Neutralisation durch Alkali zeigen konnte. Ich möchte deshalb Folgendes feststellen: Trotz der sehr schätzenswerthen Untersuchungen der erstgenannten Forscher haben zahlreiche Fachgenossen, darunter kein Geringerer als Victor Meyer, die Umlagerung der Nitroparaffine bei der Salzbildung auf Grund dieser Arbeiten nicht nur nicht angenommen, sondern sich sogar dagegen ausgesprochen. Erst durch die Entdeckung der *aci*-Nitrokörper, deren erster indirecter Nachweis von Holleman und deren erster directer Nachweis von mir herrührt, ist diese Umlagerung direct bewiesen, und erst zufolge dieser Versuche kann sie also nicht nur (wie Hr. Euler sagt), sondern sie muss angenommen werden, was denn auch seitdem allgemein geschehen ist. Ferner ist gegenüber dem unbestimmten Ausdruck Euler's: »man folgert nun aus der unmessbar raschen Neutralisation gewöhnlicher Säuren, dass die langsame Neutralisation der echten Nitrokörper durch Umlagerung bedingt sei« — festzustellen: Ich habe nicht nur die langsame Neutralisation der echten Nitrokörper, sondern auch die unmessbar rasche Neutralisation der *aci* Nitrokörper nachgewiesen; erst aus diesen beiden Thatsachen habe ich zwingend gefolgert, dass langsame Neutralisationsphänomene durch intramolekulare Umlagerungen bedingt sein müssen.

Hr. Euler giebt sodann eine Uebersicht über die von mir als Pseudosäuren bezeichneten Stoffe. In dieser ist zu berichtigen, dass die Antidiazohydrate (daselbst steht irrthümlich Antidiazotate) keine Pseudosäuren, sondern echte Säuren sind, und dass vor allem durchaus nicht Oxime schlechthin, sondern nur Oximidoketone mit der Gruppe CO.CNOH als Pseudosäuren erwiesen worden sind.

Nach Hrn. Euler lassen sich nun, abgesehen von den Pseudosäuren mit zeitlich messbarem Neutralisationsphänomen »Hantzsch's Pseudosäuren in zwei recht verschiedene Gruppen theilen. Die erste-

derselben umfasst nicht oder kaum leitende und neutrale oder fast neutrale Wasserstoffverbindungen, deren Natriumsalze nur schwach hydrolysirt sind.« Die zweite Klasse von »Pseudosäuren« seien »zum grössten Theil Säuren von der Stärke etwa der Essigsäure, die als Pseudosäuren angesprochen (!) werden theils wegen der Ammoniakreaction, theils wegen des anormalen Einflusses der Temperatur oder wegen Farbveränderungen«.

Diese Eintheilung ist durch das Beobachtungsmaterial in keiner Weise gerechtfertigt, was Hr. Euler schon eine oberflächliche Kenntnissnahme meiner Arbeiten gelehrt haben würde; denn es existiren, um nur zwei Beispiele anzuführen, in der wichtigen Gruppe der Oximidoketone sowohl solche, die in der ersten Gruppe einzureihen wären, z. B. das neutral reagirende Isonitrosoaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNOH}$, als auch solche, die nach Euler selbst als Beispiele für die zweite Gruppe angeführt werden, wie Violursäure, die noch stärker ist als Essigsäure. Ferner ist bei Nitroderivaten ein continuirlicher Uebergang vorhanden von den sehr schwach sauren, noch phenolähnlichen Mononitrokörpern bis zu den als äusserst starke Säure dissociirten Trinitrokörpern wie Trinitrophenol und Nitroform, welche, obgleich Pseudosäuren, doch in wässriger Lösung 1000—10000 Mal so stark als Essigsäure sind, also in die Euler'sche Classification sich garnicht einfügen. Die zwei nach Euler angeblich »recht verschiedenen Klassen von Pseudosäuren« existiren also garnicht; vielmehr können Pseudosäuren von demselben Typus (Mono-, Di-, Tri-Nitro-Phenol, und Mono-, Di-, Tri-Nitro-Methan etc.) als äusserst schwache, mittelstarke oder äusserst starke Säuren dissociiren.

Thatsächlich sind die Pseudosäuren vielmehr ähnlich mannichfaltig abgestuft und durch continuirliche Uebergänge verbunden, wie die echten Säuren, ausserdem aber noch von sehr wechselnder Tendenz, sich zu den echten Säuren zu isomerisiren. In Folge dieser Verschiedenheit lassen sie sich vorläufig überhaupt nicht classificiren; und auch nur aus demselben Grunde, nicht aber, wie Hr. Euler meint, weil »eine strengere Herleitung der aufgestellten Sätze, besonders aber quantitative Beziehungen nicht existiren«, kann nicht jede Pseudosäure alle innerhalb dieser Gruppe beobachteten Eigenthümlichkeiten aufweisen.

Hr. Euler kritisirt nunmehr diese von mir aufgestellten Merkmale für »Pseudoelektrolyte«, wobei zunächst dieses Ersatzwort für »Pseudosäuren und Pseudobasen« trotz seiner Kürze sachlich zu beanstanden ist; denn die betreffenden Körper sind eben doch häufig recht gute Elektrolyte. Euler behandelt zunächst sehr ausführlich die abnormen Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit, bezw. Affinitätsconstanten mit dem Ergebniss, dass sich »dieses Kriterium in seiner

Allgemeinheit nicht aufrecht erhalten lässt«. Dieser Ausspruch ist ganz unangebracht. Ich habe dieses Merkmal nie, wie Euler's Schüler, Hr. Lundén¹⁾, sogar sagt, irgendwie für »beweiskräftig« gehalten, sondern in meiner ersten Arbeit über Pseudosäuren ausdrücklich nur gesagt, dass diese Eigenthümlichkeit, eben weil sie rein empirischer Art ist, »bei tautomeren Stoffen auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie hinweist«²⁾. Für wie wenig »allgemein«, bzw. für wie untergeordnet ich diese Erscheinung von jeher gehalten habe, zeigt sich auch darin, dass ich selbst unmittelbar nach der Aufstellung des oben citirten Satzes für das Nitroform, eine unzweifelhafte Pseudosäure, fast denselben geringen Temperaturcoefficienten wie für die Salzsäure gefunden³⁾ und wenig später⁴⁾ anlässlich meiner Bestimmung des K-Werthes der Stickstoffwasserstoffsäure selbst hervorgehoben habe, dass »mit steigender Temperatur stark steigende Affinitätsconstanten bekanntlich auch andere Stickstoffsäuren zeigen« — ohne es für nöthig zu halten, die darin bereits enthaltene, selbstverständliche Einschränkung der Bedeutung dieses Merkmales für Pseudosäuren besonders hervorzuheben. Hr. Euler hat also keinen Anlass, auf S. 1611 mich daran zu erinnern, »dass der hohe Temperaturcoefficient für Stickstoffsäuren charakteristisch ist«. Uebrigens ist aber der von Hrn. Euler bestrittene Erfahrungssatz vom abnorm starken Wachsthum der Leitfähigkeit und Affinitätsconstanten bei gewissen Pseudosäuren auch jetzt noch aufrecht zu erhalten. Denn wenn Hr. Euler mir gegenüber anführt, dass die Dissociationsconstanten vieler echter Säuren zwischen 0° und 18° zwischen 15 und 30 pCt. schwanken, und dass »im allgemeinen sehr schwache Elektrolyte sehr grosse Temperaturcoefficienten der Dissociationsconstanten zeigen«, so nimmt thatsächlich gerade die Dissociationsconstante bei recht starken Elektrolyten unter gleichen Bedingungen um mehr als das Hundertfache zu, und ein derartig abnormes Wachsthum ist, bisher wenigstens, nur bei solchen organischen Sauerstoffsäuren beobachtet worden, die thatsächlich als Pseudosäuren erwiesen worden sind. So wächst die Affinitätsconstante des Dinitromethans, das mehr als 10 Mal so stark ist wie Essigsäure, von $K_0^\circ = 0.014$ auf $K_{25^\circ} = 0.027$, also um etwa 100 pCt.⁵⁾, die der Violursäure und von einigen Oximidooxazolonen sogar um 200—300 pCt.⁶⁾.

Ganz unrichtige Behauptungen unterstellt mir Hr. Euler betreffs der Kakodylsäure: »Durch die Arbeiten von v. Zawidski und John-

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 54, 532.

²⁾ Diese Berichte 32, 585 [1899].

³⁾ Diese Berichte 32, 634 [1899].

⁵⁾ Diese Berichte 32, 626 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 3073 [1899].

⁶⁾ Diese Berichte 32, 1723 [1899].

ston ist die von Hantzsch als Pseudosäure angesehene Kakodylsäure als amphoterer Elektrolyt nachgewiesen und dadurch ihr scheinbar anormales Verhalten aufgeklärt worden.« Thatsache ist, dass ich mit keinem Worte die Kakodylsäure als Pseudosäure angesehen habe; mir eine solche Auffassung zu supponiren, ist schon deshalb widersinnig, weil im Molekül der Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{As}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, die *conditio sine qua non* für Pseudosäuren fehlt, eine intramolekulare Umlagerung überhaupt nicht möglich ist. Dass meine Ausführungen über gewisse Analogien zwischen Pseudosäuren und amphoteren Elektrolyten (wonach auch bei letzteren eine constitutive Veränderung, z. B. durch Hydratisirung, möglich sei) so unrichtig von Hrn. Euler interpretirt werden können, ist unbegreiflich¹⁾. Noch unbegreiflicher ist nur, dass mein Antheil an der Erforschung des Wesens der Kakodylsäure, wonach ihr von Zawidski behauptetes, scheinbar anormales Verhalten bei der Salzbildung mit Natron thatsächlich normal ist, durch Hrn. Euler's Darstellung in das directe Gegentheil verkehrt wird, als sei durch Zawidski im Gegensatz zu mir »ihr scheinbar anormales Verhalten aufgeklärt worden«.

Hr. Euler hat sodann innerhalb der von ihm mit Unrecht als besondere, zweite Klasse abgetrennten Pseudosäuren an zwei Repräsentanten einige Messungen angestellt und aus denselben einige nach seiner Ansicht nicht unwichtige Schlüsse gezogen. Phenylnitramin zeigt danach in wässrigem Alkohol nicht, wie ich es für viele Pseudosäuren gefunden habe, eine abnorme Leitfähigkeit. Hierzu sei mit Bezug auf Hrn. Euler's Discussion dieses Falles nur bemerkt, dass ich bei Entdeckung dieser auch noch unerklärten Abnormität selbst bereits bei einer Pseudosäure, nämlich beim Nitroacetophenon, diese Abnormität nicht aufgefunden und deshalb ausdrücklich bemerkt hatte²⁾, dass der Satz: Wasserstoffverbindungen mit abnormer Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol sind Pseudosäuren, nicht umgekehrt verallgemeinert werden darf: »alle Pseudosäuren müssen abnorme Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol zeigen«.

Hr. Euler hat sodann die Versuche über die »Ammoniakreaction« der Diazobenzolsäure anscheinend controllirt. Gegenüber der Angabe von F. Dollfus und mir³⁾, dass Diazobenzolsäure langsam mit Ammoniak unter solchen Bedingungen reagire, unter denen eine mittel-

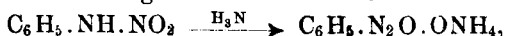
¹⁾ Eine Anhydrisirung, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$, kann doch als intramolekulare Zersetzung oder Veränderung, nicht aber als intramolekulare Umlagerung bezeichnet werden.

²⁾ Diese Berichte 35, 1008 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 35, 259 [1902].

starke, echte Säure wie Benzoëssäure momentan als Ammoniumsalz gefällt wird, Hr. Euler mit Sperrschrift hervor: »Einer vollkommen trocknen benzolischen Ammoniaklösung gegenüber verhält sich Diazobenzolsäure genau wie Benzoëssäure«, und schliesst daran die Bemerkung: »Das gegentheilige Resultat von Hantzsch (Hr. Euler hätte allerdings gerade hier, wo es sich angeblich um einen Irrthum handelt, die gemeinsamen Autoren Hantzsch und Dollfus citiren sollen) bleibt noch aufzuklären.« Diese Aufklärung, um die sich Hr. Euler nicht bemüht hat, kann gegeben werden, wenn auch mit einem von ihm wohl nicht erwarteten Resultat: Die obige Behauptung des Hrn. Euler von dem vollkommen gleichartigen Verhalten von Diazobenzolsäure und Benzoëssäure gegen trocknes, benzolisches Ammoniak ist vollkommen unrichtig.

Der Irrthum Euler's ist auch leicht aufzuklären; die hierauf bezüglichen Versuche verdanke ich meinem Privatassistenten Hrn. Dr. H. Gorke. Hr. Euler hat Benzollösungen von Phenylnitramin mit relativ grossen Mengen Benzollösungen von Ammoniak auf einmal versetzt und hierbei keinen Unterschied zwischen Phenylnitramin und Benzoëssäure bei der Ausfällung der Ammoniumsalze beobachtet. Dollfus (der natürlich als mein damaliger Schüler die zahlreichen Einzelversuche angestellt hat) hat dagegen, wie auch deutlich angegeben, in die benzolischen Lösungen vorsichtig und langsam trocknes Ammoniak unter Schütteln eingeleitet (oder wohl auch sehr verdünntes, benzolisches Ammoniak tropfenweise hinzugefügt) und so einen deutlichen Unterschied constatiren können. Hr. Euler hat nicht für nöthig befunden, seine Controllversuche wenigstens unter ähnlichen Bedingungen anzustellen, denn er würde dann seinen Irrthum wohl selbst bemerkt haben. Fügt man nämlich zu einer trocknen Benzollösung von Phenylnitramin einerseits und zu einer gleich concentrirten Lösung von Benzoëssäure andererseits eine gleiche (geringe) Zahl von Tropfen von sehr verdünntem, benzolischem Ammoniak, so ist der Unterschied evident: Die Lösung der Benzoëssäure wird momentan getrübt und scheidet in Bruchtheilen einer Secunde deutlich sichtbare Partikeln von Ammoniumsalz aus, die Lösung des Phenylnitramins bleibt längere Zeit klar und scheidet dann erst ganz langsam diazobenzolsaures Ammonium aus — natürlich je nach der Concentration der Lösungen und besonders der des Ammoniaks in wechselnder Zeit. Die Angaben Euler's »dass sich nicht die geringste Verzögerung zeigte« und »keinerlei Unterschiede gegenüber Parallelversuchen mit Ammoniak bestehen« — mögen zwar für seine unrichtig angestellten Versuche gelten, sind aber thatsächlich unrichtig. Im Gegensatz zur Benzoëssäure ist also die Verbindung $C_6H_5N_2O_2H$ durch die Ammoniakreaction als Pseudosäure nachge-

wiesen; das Phenylnitramin isomerisirt sich zwar sehr rasch, aber doch noch zeitlich verfolgbare zu diazobenzolsaurem Ammonium,



was gegenüber der ebenfalls gesperrt hervorgehobenen, aber wieder unrichtigen Behauptung Euler's nachdrücklich festzustellen ist, wonach angeblich »physikalisch-chemische Beweise für eine Umlagerung der Diazobenzolsäure (des Phenylnitramins) bei der Ionisation bezw. Salzbildung nicht erbracht sind«. Wenn sich Hr. Euler, wie er mir (oder eigentlich Dollfus) mit Unrecht durch derartige Behauptungen vorwirft, in einem an sich untergeordneten Versuche geirrt hätte, so wäre ein solcher Irrthum wohl entschuldbar; wenn aber, wie in diesem Falle, richtige Versuche und richtige Schlussfolgerungen ohne genügende Nachprüfung auf Grund unrichtig angestellter späterer Versuche durch unrichtige Behauptungen und Schlussfolgerungen discreditirt werden, so ist eine Entschuldigung hierfür wohl nicht vorhanden¹⁾.

Dass ein localer Ueberschuss von Ammoniak auslösend wirkt auf die Bildung und Fällung des Ammoniumsalzes aus Phenylnitramin, dürfte wohl darauf beruhen, dass Ammoniak ebenso wie Wasser die Umlagerungsgeschwindigkeit katalytisch beschleunigt. Dass eine solche

¹⁾ Die rasche Aufklärung von Euler's Irrthum war dadurch ermöglicht, dass mir ein Correcturbogen seiner Abhandlung vor der Veröffentlichung zugesandt wurde. Da diesem aber kein Begleitwort zugefügt war oder nachfolgte, war es ausgeschlossen, den Absender auf die von vornherein wahrscheinliche Erklärung seines Irrthums vorher privatim aufmerksam zu machen.

Ich muss bei diesem Anlass leider auch einen anderen, ebenso ungerechtfertigten Vorwurf des Hrn. Euler in seiner vorletzten Arbeit (diese Berichte 39, 1036 [1906]) zurückweisen, woselbst mir in der längst zu meinen Gunsten erledigten Controverse zwischen Euler bezw. Bamberger und mir über die Diazoester in ganz unverständlicher Art ein »neuer experimenteller Irrthum« vorgeworfen wird. Der Sachverhalt war der: Ich habe nachgewiesen, dass die Angaben der genannten Autoren über die Verseifung und Kuppelungsfähigkeit der Diazoester nicht aufrecht erhalten werden konnten und dass es sich hierbei thatsächlich nur um kuppelnde Zersetzungsproducte der auch von Euler nur in ganz unreinem Zustande erhaltenen und verwendeten Ester handelte. Da aber meine Darlegungen über die hierfür entscheidende, von Euler übersehene oder jedenfalls nicht berücksichtigte Zerstörung wässriger Normaldiazotat-Lösungen durch oft wiederholtes Ausäthern von Hrn. Euler so gedeutet wurde, als hätte ich eine specielle Beobachtung von ihm (wonach bei nur 3—4-maligem Ausäthern concentrirter Lösungen noch etwas kuppelndes Diazotat in der wässrigen Schicht bleibt), bestreiten wollen, so habe ich, um Hrn. Euler entgegenzukommen, eine hierauf bezügliche, ihm vorher vorgelegte »Erklärung« in diesen Berichten 37, 3030 [1904] abgegeben. Es hat

Wirkung beim Phenylnitramin besonders stark sich äussert, also die Ammoniakreaction beim Phenylnitramin subtiler ist als z. B. beim Nitrourethan oder gar beim Nitroharnstoff, hätte Hr. Euler übrigens bereits aus den Angaben von E. Dollfus und mir (l. c., S. 259) entnehmen können. Dies bedeutet natürlich, dass die Isomerisationstendenz: Pseudosäure \longrightarrow echte Säure beim Phenylnitramin viel stärker ist, als bei den letztgenannten Nitraminen, die sich somit viel charakteristischer als Pseudosäuren zu erkennen geben.

Bei diesem Anlass sei auch wegen der Aeusserung verschiedener Autoren, durch welche die Bedeutung der Ammoniakreaction zur Diagnose von Pseudosäuren anscheinend herabgewindert wird¹⁾ betont, dass dieselbe streng gültig ist nur unter der Voraussetzung der reellen Existenz bezw. Beständigkeit des Ammoniumsalzes der echten Säure und dessen Unlöslichkeit in dem beim Versuche angewandten Lösungsmittel. Nur für diese, übrigens recht zahlreichen Fälle habe ich mit Sicherheit geschlossen: Wenn eine Wasserstoffverbindung durch Ammoniak in indifferenten Lösung das (an sich stabile und unlösliche) Ammoniumsalz nicht oder nur langsam erzeugt, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure. Ist aber das Ammoniumsalz nicht isolierbar, sei es wegen erheblicher Löslichkeit in der betreffenden Flüssigkeit oder wegen zu geringer Stärke der Säure, wie bei gewissen Phenolen und Enolen, so ist das Ausbleiben der Ammoniakreaction natürlich kein Beweis für die Natur der betreffenden Substanz als Pseudosäure. Ebenso ist die sofortige — oder besser: anscheinend momentane — Bildung des Ammoniumsalzes kein Beweis für die Natur der betreffenden Substanz als echter Säure, da es eben auch Pseudosäuren mit sehr grosser Isomerisationsgeschwindigkeit giebt, wie z. B. Nitroform. So sicher also die Ammoniakreaction Mono- und Dinitro-Paraffine, acylierte Chlor- und Brom-Amide, $R.CO.NH.Cl(Br)$, cyanirte Säureamide, $R.CO.NH.CN$, Nitramine, $R.NH.NO_2$,

also erstens überhaupt kein »experimenteller Irrthum« von mir, geschweige denn ein »neuer« Irrthum, sondern nur eine Ungenauigkeit des Ausdruckes vorgelegen. Zweitens war letztere durch die erwähnte Erklärung vollkommen erledigt und nicht mehr vorhanden; Hr. Euler hatte also überhaupt keinen Grund mehr, auf diese an sich unbedeutende Angelegenheit zurückzukommen. — Endlich muss angesichts der von Hrn. Euler ohne Begründung angeführten, mir völlig unverständlichen Behauptung, nach der er angeblich »einige Behauptungen Hantzsch's in der Diazofrage experimentell widerlegt hat«, darauf hingewiesen werden, dass in der eigentlichen Streitfrage (über die Kuppelung der Diazoester) der Irrthum auch hier auf Seiten des Hrn. Euler gewesen ist.

¹⁾ Vergl. z. B. Lundén, Zeitschr. für physikal. Chem. 54, 536 und A. Michael, diese Berichte 38, 2097 [1905].

u. a. als Pseudosäuren erwiesen hat, so wenig sicheren Aufschluss giebt sie aus den erwähnten Gründen, wenigstens in ihrer bisherigen Form, bei den meisten Keto-Enol-Tautomeren vom Typus des Acetessigesters. Es ist deshalb in solchen Fällen nicht, wie dies bisweilen missverständlich geschehen ist, die Ammoniakreaction in Misscredit zu bringen, vielmehr sind alsdann die Grenzen ihrer Anwendbarkeit überschritten worden.

Uebrigens liesse sich gegen meine chemische Deutung der Ammoniakreaction ein Einwand physikalischer Art erheben: dass die langsame Ausfällung eines an sich unlöslichen Ammoniumsalzes durch Uebersättigung bedingt sei. Dieser Einwand ist allerdings vorläufig noch nicht direct zu widerlegen, wohl aber indirect: es ist eine Regel ohne Ausnahme, dass solche Verzögerungen bei echten Säuren niemals, sondern nur bei Pseudosäuren auftreten. Deshalb ist die Annahme gerechtfertigt, diese Verzögerung als ein Zeitphänomen auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen, um so mehr, als die langsame Bildung von Ammoniumsalzen aus Pseudosäuren ganz analog ist der langsamen Bildung von Alkalisalzen aus Pseudosäuren, d. i. den zeitlichen Neutralisationsphänomenen in wässriger Lösung, bei denen Verzögerungen ausgeschlossen sind.

Hr. Euler hat sodann einige Versuche mit Violursäure angestellt, hauptsächlich zur Beurtheilung »des von Hantzsch aufgestellten Kriteriums von Farbenänderungen«; er beginnt mit dem Satze: »Während nach Ostwald und J. Wagner undissociirte Violursäure farblos ist und das Violursäure-Ion die charakteristische Farbe besitzt, nimmt Hantzsch an, dass der Uebergang von der farblosen Violursäure in das intensiv gefärbte (soll heissen farbige) Ion mit einer Umlagerung im Molekül verbunden ist« u. s. w.

Dieser Satz zeigt, dass Hr. Euler meine neuesten Arbeiten über die *aci*-Nitrophenolester und die Natur der Nitrophenole entweder nicht gelesen oder nicht berücksichtigt hat¹⁾. Denn daselbst ist meines Erachtens meine von Hrn. Euler bezweifelte »Annahme« unzweifelhaft nachgewiesen: dass die Bildung von farbigen Estern, Salzen und Ionen aus einer farblosen Wasserstoffverbindung unabhängig von dem Vorhandensein oder Fehlen von Ionisation ist und nur bedingt wird durch constitutive Aenderung — oder mit anderen Worten: dass die blosse Ionenbildung niemals als Ursache für das Auftreten von Körperfarbe bei einer undissociirt farblosen Wasserstoffverbindung angesehen werden kann. In dieser Arbeit glaube ich also, den Satz, dass die Bildung farbiger Derivate aus farblosen Wasserstoffverbindungen ein Beweis für deren Natur als Pseudosäure ist, direct chemisch bewiesen

¹⁾ Hantzsch und H. Gorke, diese Berichte 39, 1073 und 1084 [1904].

zu haben. Hr. Euler hätte also wohl die Pflicht gehabt, wenn er diesen Satz bestreitet, diese grundlegenden Thatsachen wenigstens zu berücksichtigen, statt sie zu ignoriren. Und wenn nach Hrn. Euler's Versuchen und Rechnungen über Violursäure¹⁾ meine »Theorie nichts weiter aussagt, als dass der betreffende Körper in zwei tautomeren (!) Formen auftritt« — und sogar nach dem letzten Satze seiner Zusammenfassung angeblich »von Hantzsch nur die Existenz zweier tautomerer Formen behauptet werden kann« und den »eingangs erwähnten Merkmalen nicht der Charakter entscheidender Kriterien zukommt« — so ergibt sich dieses sehr bescheidene Resultat eben nur aus Hrn. Euler's Versuchen und Rechnungen, und aus der Nichtberücksichtigung der von mir aufgefundenen anderen Thatsachen. Ich muss deshalb erklären, dass von mir nicht nur die Existenz tautomerer Formen behauptet, sondern die Existenz isomerer Formen, und zwar gerade isomerer farbiger und farbloser Formen bewiesen worden ist, und dass meine Theorie erheblich mehr aussagt, als dass der betreffende Körper in zwei tautomeren Formen auftritt; denn sie führt auch auf einen bereits mit Erfolg beschrittenen Weg, das Gleichgewicht schwach farbiger Wasserstoffverbindungen in gelöstem und sogar festem Zustande zu ermitteln, was in der von Hrn. Euler ignorirten Arbeit über die Nitrophenole ausführlich dargelegt ist.

Ferner sagt Hr. Euler in seiner Zusammenfassung am Schluss: »einige Pseudosäuren mit abnormer Hydrolyse sind bereits als amphotere Elektrolyte erkannt«. Auch diese Behauptung ist unrichtig. Denn Hr. Euler kann sich hierbei nur erstens auf die Kakodylsäure beziehen, die zwar ein amphoterer Elektrolyt ist, aber von mir niemals (sondern nur nach Hrn. Euler's irriger Auffassung) als eine Pseudosäure betrachtet worden ist; zweitens auf echte Oxime, deren amphotere Natur Hr. Lundén behandelt hat. Aber auch einfache Oxime mit der Gruppe $R.C(:N.OH).R$ sind von mir niemals, sondern wieder nur nach Hrn. Euler's irriger Auffassung als Pseudosäuren angesehen worden, da ihnen jedes Characteristicum derselben abgeht. Vielmehr sind stets ganz ausdrücklich nur α -Oximidoketone, also Verbindungen mit der Gruppe $CO.C(:N.OH)$ (wie Violursäure), von mir als

¹⁾ Zu denselben sei nur Folgendes bemerkt: Wenn Hr. Euler meint, auch ich würde die echte Violursäure für, kaum viel stärker als Monochloressigsäure halten, so ist diese Meinung irrig. Ich halte die echte Violursäure sogar für eine noch viel stärkere Säure, und möchte sie in dieser Hinsicht mit der Chloranilsäure vergleichen, der sie in der Farbe und in gewissem Sinne auch in der Constitution ähnelt. Die Chloranilsäure ist aber nach meinen Messungen (diese Berichte 25, 837 [1892]) den stärksten Mineralsäuren an die Seite zu stellen, also viele tausend Mal so stark als Chloressigsäure.

Pseudosäuren betrachtet und auch grossentheils als solche erwiesen worden — und diese Körper sind wiederum noch nicht als amphotere Elektrolyte erkannt. Hr. Euler hat also noch garnicht bewiesen, dass auch nur eine einzige Pseudosäure in wässriger Lösung ein amphoterer Elektrolyt ist. Aber auch wenn dieser Nachweis gelingen sollte, was ich für möglich halte und nur begrüssen würde, weil damit mehr Einsicht in das Wesen der abnormen Hydrolyse gewonnen werden dürfte, so würde dieses Ergebniss — wenigstens für die zahlreichen, hierher gehörigen, farblosen Wasserstoffverbindungen mit farbigen Salzen und farbigen Ionen — nicht zu einer Divergenz, sondern zu einer Convergenz führen: dass nämlich diese Stoffe gleichzeitig Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte wären.

Dass das Gesamtresultat, zu welchem Hr. Euler seine als unrichtig erwiesenen Einzelbehauptungen am Schlusse seiner Arbeit zusammenfasst, ebenfalls unrichtig sein muss, braucht nicht hervorgehoben zu werden; wohl aber der Umstand, dass seine abfällige Schlusskritik durch seine ebenso unrichtige einleitende Behauptung: »Hantzsch's Pseudosäuren zerfallen in zwei verschiedene Klassen«, nicht nur verstärkt, sondern überhaupt erst ermöglicht wird. Denn, abgesehen von der Unhaltbarkeit dieser Classification, wenn Hr. Euler einmal die Pseudosäuren in ihrer Gesamtheit und meine allgemeinen Merkmale derselben nach Klassen kritisirt, so müssten nach Hrn. Euler's Standpunkt Hantzsch's Pseudosäuren in drei verschiedene Klassen zerfallen; denn die erste und wichtigste Klasse sollten alsdann diejenigen Pseudosäuren bilden, die im Verhältniss gesonderter Isomerie zu den zugehörigen (meist sehr labilen, aber doch bisweilen isolirbaren) echten Säuren stehen. Diese Isomerien dürften also bei einer objectiven Kritik meiner Kriterien für Pseudosäuren nicht ausgeschaltet, sondern müssten umgekehrt in erster Linie berücksichtigt werden, weil gerade sie die experimentelle Grundlage und den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen über intramolekulare Umlagerungen gebildet haben. Wenn aber Hr. Euler einerseits meine zahlreichen Arbeiten über die Isomerie der Nitrokörper, der Diazohydrate, der Pseudobasen u. s. w. bis auf die neuesten über isomere farbige und farblose Nitrophenolderivate einfach übergeht und sich dennoch für berechtigt hält, »zu fragen, was die Theorie der Pseudosäuren für Constitutionsprobleme auszusagen vermag«, so begnüge ich mich an dieser Stelle mit dem Hinweise darauf, dass das, was Hr. Euler bisher über die Theorie der Pseudosäuren auszusagen vermocht hat, entweder noch nicht bewiesen oder nicht neu¹⁾ oder nicht richtig ist.

¹⁾ Neu ist auch Euler's bzw. Lundén's Auffassung der Oxime als amphotere Elektrolyte nicht. Denn ich selbst habe bereits zweimal darauf hingewiesen, dass Oxime (diese Berichte 32, 3072 [1899]) und Oximidoketone

Nur glaube ich die eigenthümliche Aeusserung des Hrn. Euler: »Hantzsch's Charakteristik der Pseudoelektrolyte hat sogar in einigen Lehr- und Hand-Büchern Aufnahme gefunden«, wenigstens indirect durch den gegenwärtigen Stand des von mir bearbeiteten Gebietes der intramolekularen Umlagerungen charakterisiren zu sollen:

Die Entwicklungen über Pseudosäuren und Pseudobasen sind ausgegangen und in erster Linie begründet auf den Nachweis der Existenz zweier isomerer Formen, von denen die eine notorisch die echte normale Säure, bezw. Ammoniumbase, die andere die indifferente, nicht leitende Pseudo-Säure, bezw. Pseudo-Ammoniumbase ist. Aus dem verschiedenen Verhalten dieser beiden Formen gegenüber Wasser, also bei der Ionisation, und gegenüber Basen bezw. Säuren, also bei der Salzbildung, ergeben sich als wichtigste primäre Charakteristica für Pseudosäuren (und Pseudobasen) die beiden folgenden:

1. Langsame Neutralisationsphänomene.

2. Abnorme Neutralisationsphänomene — welch' letztere sich am schärfsten in den abnormen Beziehungen zwischen den (zu kleinen) Affinitätsconstanten der Pseudosäure (bezw. Pseudobase) und der (ebenfalls zu kleinen) Hydrolyse der zugehörigen Salze ausprägen — eine Erscheinung, die kurz als »abnorme Hydrolyse« bezeichnet worden ist.

3. Die »Ammoniakreaction«, d. h. die langsame Addition von Ammoniak an eine Wasserstoffverbindung in indifferenten Medien zu einem an sich stabilen und unlöslichen Ammoniumsalz ist unter den erwähnten Voraussetzungen ebenfalls ein sicheres Kriterium für Pseudosäuren. Sie ist gewissermaassen das Analogon der zeitlichen Neutralisationsphänomene in wässriger Lösung, da die Salzbildung mit trockenem Ammoniak bei einer Pseudosäure in Folge der intramolekularen Umlagerung $\left(X \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \xrightarrow{\text{NH}_3} X \cdot \text{ONH}_2 \right)$ ebenfalls ein Zeitphänomen ist.

4. Die Bildung farbiger Ionen und farbiger Alkalisalze aus farblosen Wasserstoffverbindungen ist als Indicator intramolekularer Umlagerungen ein weiteres untrügliches Kennzeichen von Pseudosäuren. Denn dieser Satz, der früher nur indirect abgeleitet werden konnte (z. B.

(diese Berichte 32, 3103—3104 [1899]) mit neutraler Reaction und einer dennoch messbaren Leitfähigkeit nicht als Säuren, sondern als »Salze«, also als amphotere Elektrolyte, dissociirt sein könnten — was wohl von den HHrn. Euler und Lundén wenigstens deshalb eine Berücksichtigung verdient hätte, weil sie aus dieser von ihnen experimentell begründeten Thatsache einen Gegensatz zu meiner Auffassung und einen Angriffspunkt gegen meine Theorie zu construiren versucht haben, der also thatsächlich garnicht vorhanden ist.

aus dem Verhalten des Dinitroäthans) ist durch meine letzten Arbeiten für die Nitrophenole chemisch bewiesen worden und daher wohl allgemein gültig.

5. Von minderer Bedeutung, weil nur theilweise genügend erklärbar, also nur hinweisend, nicht aber beweisend für die Natur einer Wasserstoffverbindung als Pseudosäure sind:

a) Abnorm stark mit der Temperatur veränderliche (bezw. mit ihr wachsende) Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit.

b) Abnorm geringer Rückgang der Leitfähigkeit (und der Dissoziationsconstanten) in wässrigem Alkohol und, wie vorgreifend bemerkt werde, auch in gewissen anderen Lösungsmitteln.

c) Existenz abnormer Hydrate.

Hervorzuheben ist aber: Keiner der obigen Sätze ist in dem Sinne umzukehren und zu verallgemeinern, dass er für alle Pseudosäuren gültig wäre. Der Grund hiervon liegt vor allem in ihrer sehr verschiedenen Tendenz der Isomerisation zu den echten Säuren. Je grösser dieselbe ist, um so unsicherer werden diese Kriterien im allgemeinen, und deshalb müssen sie sich gegenseitig ergänzen. Wie also die meisten Wasserstoffverbindungen sich so rasch isomerisiren, dass sie nicht in getrennten Isomeren isolirbar sind, so isomerisiren sich auch viele Pseudosäuren so rasch zu Ionen oder Salzen der echten Säuren, oder auch umgekehrt die meisten freien, echten Säuren zu Pseudosäuren, dass die Zeitreaction der langsamen Neutralisationsphänomene kaum oder garnicht mehr beobachtet werden kann. Dann kann als Ersatzreaction die Diagnose durch »abnorme Hydrolyse« eintreten. Aber auch diese Methode wird unsicher und hat ihre Grenze; nämlich entweder dann, wenn die den indifferenten Pseudosäuren zugehörige echte Säure selbst so schwach ist, dass ihre Alkalisalze weitgehend hydrolysirt sein müssen, — was bei den meisten Enolen der Fall ist; oder dann, wenn die betr. Pseudosäure »Ionisationsisomerie« zeigt, und bereits in wässriger Lösung weitgehend in eine so starke Säure verwandelt wird, dass entsprechend dem Werthe der Affinitätsconstanten die Hydrolyse der Alkalisalze so gering wird, dass sie nicht mehr genau genug bestimmt werden kann. Dies gilt z. B. für viele Nitramine, $R.NH.NO_2$, und Acylcyanamide, $R.NH.CN$. Dann kann vielfach die Ammoniakreaction in ihre Rechte treten; denn in der That sind die meisten Nitramine und Acylcyanamide durch langsame Bildung von Ammoniumsalzen als Pseudosäuren charakterisirt. Aber auch hier sind zeitliche Unterschiede vorhanden: Nitrobarnstoff reagirt äusserst langsam, Nitrourethan etwas rascher, Phenylnitramin und besonders Nitrobenzylnitramin so rasch, dass das Zeitphänomen nur noch bei vorsichtig angestellten Versuchen direct nach-

weisbar ist¹⁾. Und so erreicht auch die Ammoniakreaction ihre Grenze; nicht wegen der Unrichtigkeit ihres Princip, sondern wegen der praktisch nicht mehr verfolgbaren Geschwindigkeit der intramolekularen Veränderung: $X \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \xrightarrow{\text{H}_3\text{N}} X \cdot \text{OH}_4\text{N}$; sei es, dass die betr. Pseudosäure unter allen Reactionsbedingungen sich fast unendlich schnell isomerisirt (was z. B. beim Nitroform zutreffen dürfte); sei es, dass bereits unter den Versuchsbedingungen Lösungsgleichgewichte von Pseudosäure und echter Säure ($X \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rightleftharpoons \text{XOH}$) vorhanden sind, in denen die Concentration des activen Stoffs (XOH) nicht vernachlässigt werden darf, oder dass, wie bei Nitrophenolen, beide Formen ($\text{Ar} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und $\text{Ar} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2\text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$) an sich sauer und daher direct salzbildend sind.

Alsdann kann schliesslich der letzte, aber nach meinen neuesten Untersuchungen vollwerthige Beweis für das Vorhandensein von Pseudosäuren in dem Auftreten von Körperfarbe bei der Salzbildung erblickt werden. Danach haben sich z. B. Nitroform und Nitrophenole, Violursäure und viele andere Oximidoketone als Pseudosäuren zu erkennen gegeben.

Versagt auch dieser Nachweis durch die gewissermaassen zufällige Thatsache, dass Wasserstoffverbindung und Alkalisalze farblos sind, wie z. B. beim Cyanoform, so ist man vorläufig an der Grenze der directen Beweise angelangt, und man kann dann nur noch gewisse Verbindungen aus Analogiegründen (z. B. Cyanoform wegen der grossen Aehnlichkeit mit Nitroform) oder auch mit Hülfe der unter 5 angegebenen empirischen Merkmale mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit als Pseudosäuren ansehen.

Nach diesen Darlegungen dürfte die Frage Euler's, »was Hantzsch's Theorie der Pseudosäuren für Constitutionsprobleme auszusagen vermag«, sowie die Thatsache, dass »Hantzsch's Theorie der Pseudoelektrolyte sogar in einigen Lehr- und Hand-Büchern Aufnahme gefunden hat«, doch wohl in etwas anderem Sinne sich erledigen, als es nach Hrn. Euler's Darlegungen den Anschein hat.

¹⁾ Man ersieht übrigens in diesem Zusammenhang besonders deutlich, wie bedeutungslos die von Hrn. Euler so stark hervorgehobene, anscheinend gleich schnelle Salzbildung von Phenylnitramin und Benzoësäure für die Anwendbarkeit der Ammoniakreaction zur Diagnose der Nitramine als Pseudosäuren selbst dann gewesen wäre, wenn sich seine Behauptung als richtig erwiesen hätte.

Auch darf mit Bezug auf die Arbeiten von Euler und Lundén wohl das Verlangen nach grösserer Rücksicht auf die bisher mühsam erreichten Resultate und nach grösserer Vorsicht bei Anstellung von »Controllversuchen« und bei Aufstellung neuer Behauptungen als berechtigt anerkannt werden.

329. Hans Rupe und Karl Dorschky:

Zur Kenntniss des Carvons. III. Mittheilung: Ueber die Semicarbazone des Carvons.

(Eingegangen am 25. Mai 1906.)

In ihrer Abhandlung: »Ueber ein Hydrat des Carvons« im 3. Hefte der »Berichte« dieses Jahres erwähnen Knoevenagel und Samel¹⁾, dass sie auch ein neues Semicarbazon des Carvons vom Schmp. 141° erhalten haben, neben dem schon früher von Baeyer²⁾ dargestellten vom Schmp. 162—163°. Auch wir fanden, schon vor 2 Jahren, dieses zweite, niedriger schmelzende Semicarbazon ganz zufällig; wir haben darauf, wie unten angegeben, die beiden Carvon-Semicarbazone etwas näher untersucht. Isomere Ketonsemicarbazone sind in der Terpenreihe besonders von Wallach schon mehrfach aufgefunden worden. So beim activen Carvotanacetone³⁾, beim Carvenone⁴⁾, und beim α - und β -Thujone⁵⁾. Auch das gleichzeitig von Knoevenagel und Samel⁶⁾ sowohl als von Rupe und Liechtenhan⁷⁾ beobachtete hoch schmelzende Semicarbazon des 8-Hydroxy-tetrahydrocarvons scheint hierher zu gehören. Besonders eingehend studirte Wallach die Semicarbazone der Thujone; das α -Thujon liefert nach ihm ein rhombisch krystallisirendes und ein amorphes Semicarbazon, während das β -Thujon ein rhombisch und ein hexagonal krystallisirendes giebt, die Schmelzpunkte dieser beiden liegen um etwa 4° aus einander, das hexagonale geht schon beim Aufbewahren über 0° in das beständigere rhombische über. Wie das Vorhandensein solcher isomeren Semicarbazone zu erklären ist, kann bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entschieden werden⁸⁾.

¹⁾ Knoevenagel und Samel, diese Berichte 39, 681 [1906].

²⁾ Baeyer, diese Berichte 27, 1923 [1894]; 28, 640 [1895].

³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 336, 36 [1904].

⁴⁾ Wallach, diese Berichte 28, 1960 [1895].

⁵⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 336, 51 [1904].

⁶⁾ Knoevenagel und Samel, loc. cit.

⁷⁾ Rupe und Liechtenhan, diese Berichte 39, 1119 [1906].

⁸⁾ Vergl. auch Wallach, diese Berichte 28, 1957 [1895].